

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-277903

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

G02F 1/167

(21)Application number : 2001-078187

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001

(72)Inventor : MORITA MITSUNOBU
HARADA NARIYUKI
HAYAKAWA KUNIO

(54) DISPLAY LIQUID FOR ELECTROPHORESIS DISPLAY, DISPLAY PARTICLE AND DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide display liquid for electrophoresis display by which the display having high contrast and excellent response can be realized without generating color mixing caused by the coagulation between fine particles having different color tones from each other, to provide display particles for electrophoresis display and to provide a display device utilizing those.

SOLUTION: In the display liquid for the electrophoresis display, which is characterized in that particles having a cavity in the inner part thereof and pigment particles having different color tone from that of the particles having the cavity are contained in a dispersion medium, the particles having the cavity in the inner part thereof are subjected to surface treatment with a coupling agent or a silicone resin. The display particle is constituted by encapsulating the display liquid in a micro capsule. The electrophoresis device is formed by using those.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-277903

(P2002-277903A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 F 1/167

G 0 2 F 1/167

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2001-78187(P2001-78187)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 森田 充展

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 原田 成之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 早川 邦雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電気泳動表示用表示液、表示粒子及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 異なる色調を有する微粒子間の凝集による混色を起こすことなく高コントラストで応答性に優れた表示が実現可能な電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子及びそれらを利用した表示装置を提供する。

【解決手段】 分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含むことを特徴とする電気泳動表示用表示液において、内部に空隙を有する粒子がカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施されている電気泳動表示用表示液およびこれをマイクロカプセルに内包させて構成した表示粒子、さらにはそれを用いた電気泳動装置である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含むことを特徴とする電気泳動表示用表示液において、内部に空隙を有する粒子がカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施されていることを特徴とする電気泳動表示用表示液。

【請求項 2】 内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子がカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施されていることを特徴とする請求項 1 記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項 3】 内部に空隙を有する粒子が有機ポリマーからなる中空粒子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項 4】 内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子が黒色低次酸化チタンであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項 5】 カップリング剤がチタネート系カップリング剤であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項 6】 分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含み、内部に空隙を有する粒子がカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施されている分散系をマイクロバブルセルに内包させて構成したことを特徴とする電気泳動表示用表示粒子。

【請求項 7】 内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子がカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施されていることを特徴とする請求項 6 記載の電気泳動表示用表示粒子。

【請求項 8】 内部に空隙を有する粒子が有機ポリマーからなる中空粒子であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の電気泳動表示用表示粒子。

【請求項 9】 内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子が黒色低次酸化チタンであることを特徴とする請求項 6～8 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示粒子。

【請求項 10】 カップリング剤がチタネート系カップリング剤であることを特徴とする請求項 6～9 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示粒子。

【請求項 11】 基板の片面に電極を設けた一対の表示用基材を、スペーサーを介して電極面を対向配置させて空間を形成し、その空間に請求項 1～5 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液を充填し、さらに、少なくとも一方の表示用基材を透明基板の片面に透明電極を設けたものとしたことを特徴とする電気泳動表示装置。

【請求項 12】 基板の片面に電極を設けた表示用基材にスペーサーを介して絶縁フィルムを対向させて空間を形成し、その空間に請求項 1～5 のいずれかに記載の電

気泳動表示用表示液を充填し、さらに、表示用基材と絶縁フィルムの少なくとも一方を透明としたことを特徴とする電気泳動表示装置。

【請求項 13】 基板の片面に電極を設けた一対の表示用基材を、スペーサーを介して電極面を対向配置させて空間を形成し、その空間に請求項 6～10 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示粒子を充填し、さらに、少なくとも一方の表示用基材を透明基板の片面に透明電極を設けたものとしたことを特徴とする電気泳動表示装置。

【請求項 14】 基板の片面に電極を設けた表示用基材にスペーサーを介して絶縁フィルムを対向させて空間を形成し、その空間に請求項 6～10 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示粒子を充填し、さらに、表示用基材と絶縁フィルムの少なくとも一方を透明としたことを特徴とする電気泳動表示装置。

【請求項 15】 透明又は不透明な基板の片面に透明又は不透明な電極を設けた表示用基材に請求項 6～10 のいずれかに記載の電気泳動表示用表示粒子がバインダーとともに塗布されていることを特徴とした電気泳動表示装置。

【請求項 16】 電気泳動表示用表示粒子がバインダーとともに塗布された層の上に、オーバーコート層が設けられていることを特徴とする請求項 15 記載の電気泳動表示装置。

【請求項 17】 上記オーバーコート層上の少なくとも一部分及び／又は表示用基材の少なくとも一部分に、印刷層が設けられていることを特徴とする請求項 16 記載の電気泳動表示装置。

【請求項 18】 上記印刷層上に印刷保護層が設けられていることを特徴とする請求項 17 記載の電気泳動表示装置。

【請求項 19】 電界の印可・制御により画像の形成と消去が可能な表示部以外に、情報記録部を設けることを特徴とする請求項 11～18 のいずれかに記載の電気泳動表示装置。

【請求項 20】 上記情報記録部が、磁気的作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部であることを特徴とする請求項 19 記載の電気泳動表示装置。

【請求項 21】 上記情報記録部が、集積回路メモリーまたは光メモリーであることを特徴とする請求項 19 記載の電気泳動表示装置。

【請求項 22】 上記情報記録部が、光的作用により情報記録の読み出しが可能な記録部であることを特徴とする請求項 19 記載の電気泳動表示装置。

【請求項 23】 上記情報記録部が、表示媒体の表裏を示す情報及び／又は表示媒体の位置を示す情報を表示するものであることを特徴とする請求項 19～22 記載の電気泳動表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界の作用により可逆的に視認状態を変化させる電気泳動表示媒体用の表示液、表示粒子及びそれらを利用した表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電気泳動表示装置は、少なくとも一方が透明な2枚の基板をスペーサーを介して所要間隔をあけて対向配置して密閉空間を形成し、この密閉空間に、分散粒子（顔料成分粒子）をこれと色調の異なる色に着色された分散媒中に分散させた表示液を充填して表示パネルとし、この表示パネルに電界を印加して表示を得ようとするもので、透明な基板面が表示面になる。

【0003】密封空間に充填される電気泳動表示用表示液は、キシレン、イソパラフィン系等の分散媒、二酸化チタン等の微粒子（分散粒子）、この分散粒子と色のコントラストを付けるための染料、界面活性剤等の分散剤及び荷電付与剤等の添加剤から構成される。この表示液に電界を印加することにより表示液中の分散粒子が透明板側に移動し、表面には分散粒子の色が現れる。これと逆方向の電界を印加することにより、分散粒子は背面側に移動し、表面には染料により着色された分散媒の色が現れる。

【0004】このような電気泳動表示装置は、電界の向きを制御することにより所望の表示を得る表示装置であり、表示液が比較的入手容易な低コスト材料である、視野角が通常の印刷物並に広い、消費電力が小さい、メモリー性を有する等の長所を持つことから安価な表示装置として注目されている。

【0005】また、このような分散粒子と該分散粒子と異なる色調に着色された分散媒とからなる分散系（電気泳動表示用表示液）をマイクロカプセル中に封入し、これらのマイクロカプセルを電極間に配装する構成の電気泳動表示装置が提案され（特開平1-86116号公報（特許第2551783号））、電気泳動表示装置の構成方法としても簡便な手段が提案されるようになってきた。

【0006】しかしながら、これらの電気泳動表示装置の表示液は、染料などを溶解して着色された分散媒中に一般に二酸化チタンなどの高屈折率の無機顔料を分散させているために、顔料成分の色を表示する際に着色された分散媒との間で混色が発生し、コントラストを大幅に低下させる欠点を有している。この問題は、顔料表面への染料の吸着及び、顔料と顔料の間隙への染料溶液の侵入によるものと考えられ、着色された分散媒を用いた電気泳動表示液にとっては避けがたい問題である。この問題は、顔料粒子として白色顔料を用いた場合に顕著で、地肌部（非記録部）の白さを大幅に低下させるために、表示材料にとって致命的な欠陥につながりかねない。このような問題点を解決するために、過去において、分散媒の着色に用いられる染料として顔料表面に対

して非吸着性の染料を用いる事（PhlipsLab:Conference Record of 1980 Biennial Disp. Res. Conf.）、分散媒中の染料濃度を低くすること（Xerox PaloAlto:Proc. SID, Vol. 18, 3/4, 1977）や、染料濃度、顔料濃度、界面活性剤の最適化（松下:Proc. SID, Vol. 18, No3/4, 1977）による改善も提案されている。しかし、これらの方法では、効果が不十分であるばかりでなく、染料溶液による表示濃度の低下や応答速度低下という問題を引き起こしてしまい実用的な解決策に至っていないのが現状である。

【0007】また、このような染料等を溶解して着色した分散媒中に分散された顔料に対して、各種カップリング剤によるカップリング処理を施すことが提案されている（特開平2-284128、特開平3-249737、特開平4-166918、特開平5-35188、特開平5-173193）。しかしながら、このような処理を実施することで、電気泳動する顔料の分散性を向上させることはできるが、染料溶液と顔料からなる系において、顔料と染料の混色を防ぐような効果はみられず、むしろ分散性が向上することによって、粒子間隙が多くなりその結果、染料の浸入による混色が発生する傾向がある。

【0008】また、このような染料等を溶解して着色した分散媒中に分散された顔料に対して、シリコン樹脂で被覆した二酸化チタン微粒子を泳動粒子として利用することが、特開平2-189525号に開示されている。しかし、この公報の中ではシリコン樹脂で被覆した二酸化チタン微粒子を用いることの効果として表示液の長寿命化が開示されているのみであり、コントラストの向上については何ら述べられてはいない。

【0009】一方、電気泳動表示用表示液をマイクロカプセルに封入して表示粒子として利用する方法が特開平1-86116号公報（特許第2551783号）に開示されている。この方法のメリットとして泳動粒子の偏在による表示の不均一が防げる点がある。しかし、この方法においても内包される表示液が有色の染料溶液と顔料粒子の分散液を利用しているものであることから、上記の現象と同様にコントラストの点で十分ではない。

【0010】そこで、着色された分散媒を用いるシステムの有する上記欠点を解決する手段として、染料溶液を用いないシステムが提案されている。例えば、高絶縁性低粘度の無色分散媒中に色調及び電気泳動性が互いに異なる少なくとも2種類の電気泳動性微粒子を分散した液を少なくとも一方が透明な2枚の対向電極間にスペーサーを介して形成されるセル内に封入した電気泳動表示素子が提案されている（特開昭62-269124号公報）。しかし、これらの系では色調の異なる電気泳動性微粒子の帯電電荷が反対（正と負の組合せ）であるために、安定な分散状態が維持されず、粒子間の電氣的な引力による凝集が発生することで混色を起こし、良好なコ

10

20

30

40

50

ントラストを有する表示を実現することは困難である。

【0011】また、高絶縁性低粘度の無色分散媒中に電気泳動性が同一で色調及び電気泳動速度が互いに異なる少なくとも2種類の電気泳動性微粒子を分散した液を、少なくとも一方が透明な2枚の対向電極間にスペーサーを介して形成されるセル内に封入した電気泳動表示素子が提案されている(特開昭63-50886号公報)。ところが、この場合においても、粒子間の衝突が発生した際に安定な分散状態を維持することは困難であり、十分な機能を発揮するに至っていない。さらにこの場合には、同一方向に移動する色調の異なる電気泳動性微粒子の移動速度差を利用したものであるために、一方の面において異なる色調を同時に表示することは不可能であり、同一方向に粒子が移動するために表示が遅く、実用性に欠けている。

【0012】また、前述の特開昭62-269124号公報にて提案されている電気泳動表示用表示液と同一の分散系をマイクロカプセル内に内包した例がWO98/03896に例示されているが、この場合も分散系の安定性が維持されず、電気泳動性微粒子間の電氣的な引力による凝集による混色がマイクロカプセル内で発生し、表示の混色を起こしてしまうために実用的な手段ではない。

【0013】一方、このような色調及び電気泳動性(帯電電荷)が互いに異なる2種類の電気泳動性微粒子を分散した液を電気泳動表示用表示液として用いる系において問題となっている粒子間の凝集を防ぐための手段として、電荷調整剤の添加や粒子の表面処理等による立体的反発効果を用いることが提案されている(特表平8-510790号公報)。ところが、これらに記載されている方法では、十分な分散安定性を維持して2種類の電気泳動性微粒子間の凝集を完全に防ぐことは困難であり、良好なコントラストを実現するには至っていない。

【0014】また、樹脂と白色顔料からなる隠蔽用白色粒子と表示用着色粒子と溶媒からなる画像表示用インク組成物が提案されている(特開平10-149117号公報)が、ここで提案されている白色粒子は白色顔料を混練・粉碎、分散状態からの重合、凝集によって樹脂と複合化したものであり、通常、染料によって着色された分散媒を用いる電気泳動用表示液において溶媒との比重差を調整する目的で使用されている白色粒子である。この場合にも、分散状態の安定性が維持されていないので、色調の異なる顔料(磁性粉単独又は混合物からなる表示用着色顔料)との組合せにおいて、2種類の粒子間における凝集を低減させる機能を持ち合わせていないために前述の技術と同様に凝集による混色を引き起こしてしまい、コントラストの低下を引き起こしてしまう。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、染料によって着色されていない分散媒中において、色調の異なる2

種類の微粒子を用いた分散系を利用した電気泳動表示用表示液及び、該分散系をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子において、異なる色調を有する微粒子間の凝集による混色を起こすことなく高コントラストで応答性に優れた表示が実現可能な電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子とそれらを利用した表示装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は電気泳動表示用表示液として、分散粒子とこれと色調の異なる色に着色された分散媒からなる分散液の代わりに、分散媒中にカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施された内部に空隙を有する粒子とそれと色調の異なる顔料粒子を含むことを特徴とした分散液を用いることで、表示部と非表示部(地肌部)のコントラストが高く、応答性に優れた電気泳動表示液を提供することができる。また、本発明の電気泳動表示用表示液をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子においても同様にコントラストが高く、応答性に優れた特性が実現される。更に、本発明の電気泳動表示用表示液及び、電気泳動表示用表示液をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子を用いた表示装置によっても同様の性能が実現される。

【0017】すなわち、本発明によれば、分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含むことを特徴とする電気泳動表示用表示液において、内部に空隙を有する粒子がカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施されていることを特徴とする電気泳動表示用表示液が提供される。

【0018】本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子において用いることのできる、内部に空隙を有する粒子の特徴は、粒子内部に充填されていない空間を有するものであり、その空間は隔壁によって形成されたもの以外に多孔質等の各種状態によって形成されたものであってもかまわないが、組み合わせる溶媒との関係において、外部からの溶媒の浸透による空隙の消滅が発生することがなく、溶媒中において空隙が維持されている必要がある。このような粒子としては、有機材料、無機材料、両者の複合によって構成されるものがあり、有機ポリマーからなる中空粒子、有機ポリマーからなる多孔質粒子、無機物質からなる中空粒子、無機物質からなる多孔質粒子、これら内部に空隙を有する粒子の表面を樹脂膜等で覆った粒子等を挙げることができ、中でも有機ポリマーからなる中空粒子が好ましい。

【0019】有機ポリマーからなる中空粒子及び有機ポリマーからなる多孔質粒子は、従来公知の方法で製造することが可能であり、微粒子ポリマーの新展開(東レリサーチセンター)、微孔性ポリマーとその応用展開(東レリサーチセンター)や高分子微粒子の最新技術と用途展開(シーエムシー)等をはじめとする各種文献に掲載

されている各種方法によって作製することが可能である。例えば、乳化重合を利用した方法、シード乳化重合法、ソープフリー重合法、分散重合法、懸濁重合法+発泡を利用した方法、シード重合法+発泡を利用した方法、シード重合+重合収縮を利用した方法、W/O/W エマルジョンの懸濁重合による方法、スプレードライの液滴の表面乾燥を利用した方法、ポリマーエマルジョンを電解質固体粒子の添加により凝集させるシード凝集法等が挙げられるが、これらの方法によって作製されたものに限定されるものではない。

【0020】また、有機ポリマーからなる中空粒子及び有機ポリマーからなる多孔質粒子を構成する有機ポリマーの材質としても、従来公知のポリマー材料から選ばれるものを、使用する透明な分散媒に溶解しない組合せにおいて用いることができる。これらの例としては、スチレン系、スチレン-アクリル系、スチレン-イソブレン系、ジビニルベンゼン系、メチルメタクリレート系、メタクリレート系、エチルメタクリレート系、エチルアクリレート系、n-ブチルアクリレート系、アクリル酸系、アクリロニトリル系、アクリルゴム-メタクリレート系、エチレン系、エチレン-アクリル酸系、ナイロン系、シリコン系、ウレタン系、メラミン系、ベンゾグアナミン系、フェノール系、フッ素（テトラクロロエチレン）系、塩化ビニリデン系、4級ピリジニウム塩系、合成ゴム、セルロース、酢酸セルロース、キトサン、アルギン酸カルシウム等のポリマー材料及び、これらのポリマー材料に対して架橋を行うことで耐溶剤性機能を向上させたポリマー材料を挙げることができるが、これらのポリマー材料に限定されるものではない。

【0021】また、上記の方法、材料を用いることによって作られたものの一例としては、例えば、スチレン-アクリル系のローム・アンド・ハース社のローペイク、架橋型スチレン-アクリル系のJSR製中空粒子、松本油脂の熱膨張マイクロカプセル、大日本インキのGrnngoll等が挙げられるが、これらのものに限定されるものではない。尚、これらの中空粒子を使用するにあたり乾燥品（ドライ品）の場合には、そのまま用いることができるが、エマルジョン等の液状のものについては、必要に応じて乾燥して用いることができる。

【0022】また、無機材料からなる中空粒子及び無機物質からなる多孔質粒子としては、従来公知の方法で作製される各種の無機材料からなる中空粒子及び無機物質からなる多孔質粒子を用いることができる。これらの製法の一例としては、粉床法、トポケミカル法、メカノケミカル反応等の付着を利用した方法、表面沈積法、含浸法、界面反応法等の沈殿反応を利用する方法、更には、界面ゲル化反応法等を挙げることができる。

【0023】これらの具体的な例としては、例えば、界面反応法（新しい材料設計法への挑戦/1998年5月29日：セミナー資料）を用いることによって作製され

たシリカ、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ストロンチウム、ケイ酸バリウム、炭酸コバルト、酸化コバルト、コバルト、酸化鉄、コバルト-鉄炭酸塩、塩基性炭酸銅、金属銅、炭酸ニッケル等の無機球形中空粒子及び、無機球形多孔質粒子や、界面ゲル化反応法（色材、70（2）84-91, 1997）によって作製された酸化アルミニウム、二酸化チタン等の無機球形中空粒子及び、無機球形多孔質粒子が挙げられる。

【0024】また、各種の無機材料を焼成により発泡させたものも同様の機能をもっており、これらの例としては、発泡性シリカを挙げることができる。

【0025】更に、上記の有機ポリマーからなる中空粒子、有機ポリマーからなる多孔質粒子の表面に対して、各種の無機顔料の微粒子を付着させた複合粒子も同様の機能を有するものであり、例えば、有機ポリマーからなる中空粒子と二酸化チタンとのオーダードミクスチャーなる複合粒子を挙げることができる。

【0026】これらの無機材料からなる中空粒子及び無機物質からなる多孔質粒子は、そのまま用いてもよいし、各種の有機ポリマー材料によって表面被覆処理を行った状態で用いてもよい。この場合の表面被覆の方法としては、従来公知の各種被覆方法を用いることが可能であるが、微粒子に対する被覆であることを考えると、スプレードライ法を利用した方法や、コートマイザー法のような方法が好ましい。

【0027】また、本発明で用いる上記の内部に空隙を有する粒子は、白色のものだけでなく必要に応じて白色以外の各種の色に染色により着色して用いることが可能である。

【0028】また、これら内部に空隙を有する粒子としては、構成する表示媒体との関係で各種粒径のものを用いることが可能であり、中でも粒子径0.01~100μmのものが好ましく用いられるが、本発明はこれらのサイズに限定されるものではない。

【0029】本発明におけるカップリング剤とは、異種物質の界面で起こる現象を調節する表面改質剤である。このような特性を有する物質には有機金属系化合物が多く、クロム系カップリング剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤、更には、フッ素系カップリング剤などがある。これら各種カップリング剤としては例えば以下のようなものが挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0030】シラン系カップリング剤3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（2-メトキシエトキシエトキシ）シラ

ン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ジアミノシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-4, 5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、3-メタクロロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、アミルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリ(メタクリロイルオキシエトキシ)シラン、メチルトリ(グリシジルオキシ)シラン、長鎖アルキルトリエトキシシラン、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ビニルトリアセトキシシラン、γ-アニノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、γ-クロロプロピルメチルジクロロシラン、γ-メタクロキシプロピルメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラ

ン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシランヘキサメチルジシラザン、サイクリックシラザン混合物、N, N-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルフェニルウレア等。

【0031】チタネート系カップリング剤

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(n-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ビス(ジオクチルパオロホスフェート)エチレンチタネート、ビス(ジオクチルパオロホスフェート)ジイソプロピルチタネート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラプロピルオルソチタネート、テトライソプロピルテトラエチルオルソチタネート、テトラブチルオルソチタネート、ブチルポリチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、ステアリルチタネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソプロポキシビス(2, 4-ペンタジオネート)チタニウム(IV)、ジイソプロピルビス(トリエタノールアミノ)チタネート、オクチレングリコールチタネート、チタニウムラクテート、アセトアセティックエステルチタネート、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、ジ-n-ブトキシビス(トリエタノールアルミナト)チタン、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタン、チタニウム-イソプロポキシオクチレングリコレート、テトラ-n-ブトキシチタンポリマー、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートボ

リマー、ブチルチタネートダイマー、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等。

【0032】アルミニウム系カップリング剤
アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等。

【0033】ジルコニウム系カップリング剤
ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ジルコニウムラクテート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、テトラ（トリエタノールアミン）ジルコネート、テトライソプロピルジルコネート等。

【0034】ジルコアルミネート系カップリング剤
楠本化成（株）製の製品名A、C、C-1、F、M、M-1、S、APG、CPG、CPM、FPM、MPG、MPM及び、テトラプロピルジルコアルミネート等。

【0035】クロム系カップリング剤
メタクリル酸クロムと塩化クロムの複合体等。

【0036】フッ素系カップリング剤
トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカトリフルオロデシルトリメトキシシラン等。

【0037】上記のカップリング剤については、各々単独で用いること以外に、複数のカップリング剤を混合して用いることも、更には、複数のカップリング剤を用いた処理を段階的に施すことも可能である。

【0038】また、これらのカップリング剤を用いて内部に空隙を有する粒子及び、内部に空隙を有する粒子とは色調のことなる顔料粒子に対して処理を施す際の方法としては、従来公知の方法で処理することが可能であり、例えば以下のような方法が挙げられる。

【0039】母体粒子（本発明における内部に空隙を有する粒子及び、内部に空隙を有する粒子とは色調のことなる顔料粒子）への直接処理法としての①乾式法、②湿式法（スラリー法）、③スプレー法がある。また、母体粒子の原料に対して処理を行うインテグラルブレンド法としての④直接法、⑤マスターバッチ法、更には、ドライコンセントレート法がある。これらの方法は通常カップリング剤による処理を行うにあたり公知の技術として知られているものであり、例えば、「カップリング剤最新利用技術（科学技術総合研究所）」、「最新粉体の材料設計（株式会社テクノシステム）」、「粉体の表面改質技術（中部ソフト技研）」等の書籍、及びカップリング剤に関する各種文献、例えば、色剤57[7]363-372（1984）、色剤59[11]657-662（1986）、PLASTICS AND RUBBER: MATERIALS AND APPLICATIONS AUGUST 1978, 117-121、表面科学第3巻第2号（1982）、65-74、色剤65[2]59-67（1992）、ラバーダイジェス

ト27巻11号94-103（1975）、ポリマーダイジェスト1982年3号23-32、ポリマーダイジェスト1982年5号40-58、通商産業省工業技術院特別研究報告集（昭和55～57年度）23、281-292等に記載されている。

【0040】これらの処理方法の中では、母体粒子を直接カップリング剤で処理できる直接法が簡便な方法である。この直接法には、前述のように乾式法、湿式法、スプレー法の3種類があり、それらについての一例を以下に記載するが本発明のカップリング剤による処理は、これらの方法に限定されるものではない。乾式法は、母体粒子とカップリング剤を乾燥状態（溶媒等の媒体なしの状態）で混合し、表面処理を行うものである。この場合には、せん断力のあるヘンシルミキサー、スーパーミキサー等を用いてカップリング剤の添加後に加温条件下で高速攪拌することで処理を施すことが出来る。この場合の加温条件は、カップリング剤による処理反応が進行する条件であればよく必要に応じて加熱すればよい。また、必要に応じて母体粒子を事前に乾燥しておくことで処理の効率が向上する。

【0041】一方、湿式法（スラリー法）では、各種溶媒（水系、有機系各種溶媒を処理剤との関係で選択できる）中で実施するものであり、母体粒子を分散させた状態でカップリング剤による処理を施すことができる。この場合にも必要に応じて処理系に対して加熱を行うとともに、母体粒子を事前に乾燥することができる。また、分散状態で処理が進行することから、母体粒子への処理効率を向上させる為に、母体粒子の凝集状態をほぐす為の手段、例えば、攪拌、分散等による粉碎処理、各種ミキサー等によるせん断力を利用した粉碎処理、各種分散剤、乳化剤等の添加による分散処理を行った条件で、カップリング剤による処理を施すことができる。また、スプレー法においては、母体粒子に対してカップリング剤をスプレー付与することによって表面処理を施すことができる。

【0042】本発明におけるカップリング剤による処理は、無機系の顔料だけでなく有機系の材料、例えば、有機ポリマー系の中空粒子や有機系顔料粒子等に対しても対象にしている。これらの母体粒子のなかには、必ずしもカップリング剤との間でカップリング反応を行うことのできる活性反応部位（例えば、ヒドロキシル基のような）の存在が不明確なものも含まれている。しかしながら、このような母体粒子に対して上記の様に各種カップリング剤によるカップリング処理を施した場合にも、母体粒子の表面特性はカップリング剤によって変化させることができる。この理由については、反応活性な基が存在しない場合でも、母体粒子表面においてカップリング剤が物理的に付着あるいは、表面に含浸することによって表面特性の変化が実現していると考えられる。本発明でいうカップリング剤による処理は、上記の表面特性の変

化も含めている。

【0043】また、前記の各種カップリング剤の中では、チタネート系カップリング剤を用いた場合に優れた効果を示している。この理由については、チタネート系カップリング剤の表面改質状態が他のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤）と異なっているためであると考えている。つまり、チタネート系カップリング剤は、表面処理を担う官能基が多く存在しており、しかも粒子表面に対して皮膜を作るように広がりやすい傾向にあり、他のカップリング剤に比べると表面改質効果が高いと考えられている。更に、上記の様にカップリング剤とカップリング反応を行うべき反応活性基の存在が不明確な場合においても、表面処理を担う官能基が1分子中に多数存在していることなどの効果によって、優れた機能を発現しているものと考えられる。

【0044】本発明において内部に空隙を有する粒子の表面被覆に用いられるシリコン樹脂とは部分構造としてシリコンセグメントを含有するポリマーの事であり、シリコン独特の離型機能を有するポリマーの事を意味する。例えば、ポリシロキサンの末端にメタクリル基を有するマクロモノマーとアクリルモノマーとの共重合によるシリコングラフトアクリル樹脂、ポリシロキサンの末端にアルコール性水酸基を有するマクロモノマーとビスイソシアネート化合物との共重合によるシリコンポリウレタン樹脂、ポリシロキサンの末端にアミノ基を有するマクロモノマーと二酸無水物との反応によるシリコン変性ポリイミド、ポリシロキサンの末端にアルコール性水酸基を有するマクロモノマーとジカルボン酸化合物との反応によるシリコン変性ポリエステル、ポリシロキサンの末端にアミノ基を有するマクロモノマーとジカルボン酸またはジカルボン酸塩化物との反応によるシリコン変性ポリアミド等が挙げられる。これらの樹脂はシリコンの部分構造とそれ以外の部分構造を有することから、シリコンの離型性と同時に吸着性、潤滑性、可撓性、造膜性等を有していることが特徴である。

【0045】また、本発明において、内部に空隙を有する粒子をシリコン樹脂で被覆する方法としては、次のような方法が用いられる。例えばシリコン樹脂を溶解、分散、懸濁又は乳化した溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンを調製し、得られた溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンを芯材に微粒子表面改質装置（コートマイザー、フロイント産業（株）社製）などを用いて塗工し、乾燥し、場合によっては熱、紫外線又は電子線により硬化する方法、シリコン樹脂を溶解、分散、懸濁又は乳化した溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンを芯材にスプレードライヤーなどを用いて塗工し、乾燥し、場合によっては熱、紫外線又は電子線により硬化する方法、シリコン樹脂を溶解、分散、懸濁又は乳化した溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンを調製し、得られた溶

液、分散液、懸濁液又はエマルジョンを芯材に流動層造粒コーティング装置などを用いて塗工し、乾燥し、場合によっては熱、紫外線又は電子線により硬化する方法、シリコン樹脂を溶解、分散、懸濁又は乳化した溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンを調製し、得られた溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンと芯材を混合した後溶媒を減圧下留去して更にジェット粉碎を行うケミカルコーティング等が挙げられる。

【0046】本発明において用いることのできる内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子としては有色または無色（白色）の無機顔料粒子、有機顔料粒子を用いることが可能である。ここで言う顔料粒子とは、分散媒として用いる溶媒との組合せにおいて、溶媒に対する溶解性が低いものであり、溶媒中において分散された粒子状態で存在できるものである。

【0047】無機系顔料粒子としては、鉛白、亜鉛華、リトボン、二酸化チタン、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、カオリン、雲母、硫酸バリウム、グロスホワイト、アルミナホワイト、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、カドミウムイエロー、カドミウムリボトンイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、チタンバリウムイエロー、カドミウムオレンジ、カドミウムリボトンオレンジ、モリブデートオレンジ、ベンガラ、鉛丹、銀朱、カドミウムレッド、カドミウムリボトンレッド、アンバー、褐色酸化鉄、亜鉛鉄、クロムブラウン、クロムグリーン、酸化クロム、ビリジアン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、チタンコバルトグリーン、紺青、コバルトブルー、群青、セルリアンブルー、コバルトアルミニウムクロムブルー、コバルトバイオレット、ミネラルバイオレット、カーボンブラック、鉄黒、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅クロムブラック、銅クロムマンガンブラック、黒色低次酸化チタン、アルミニウム粉、銅粉、鉛粉、錫粉、亜鉛粉等が挙げられる。

【0048】有機顔料粒子としては、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アントラピリミジンイエロー、イソインドリンイエロー、銅アゾメチンイエロー、キノフタロインイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、ニッケルジオキシムイエロー、モノアゾイエローレーキ、ジニトロアニリンオレンジ、ピラゾロンオレンジ、ペリノンオレンジ、ナフトールレッド、トルイジンレッド、パーマネントカーミン、ブリリアントファストスカーレット、ピラゾロンレッド、ローダミン6Gレーキ、パーマネントレッド、リゾールレッド、ボンレーキレッド、レーキレッド、ブリリアントカーミン、ボルドー10B、ナフトールレッド、キナクリドンマゼンタ、縮合アゾレッド、ナフトールカーミン、ペリレンスカーレット、縮合アゾスカーレット、ベンズイミダゾロンカーミン、アントラキノニルレッド、ペリレンレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンマルーン、キ

ナクリドンスカーレット、キナクリドンレッド、ジクトピロロピロールレッド、ベンズイミダゾロンブラウン、フタロシアニングリーン、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、アルカリブルートナー、インダントロンブルー、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレット、ナフトールバイオレット等が挙げられる。

【0049】これらの顔料粒子の中で、黒色低次酸化チタン（一般式 Ti_nO_{2n-1} ）が好ましい。この黒色低次酸化チタンは、二酸化チタンの部分還元〔一般的には二酸化チタン（ TiO_2 ）とチタン（ Ti ）を真空中で焼成〕することで得られ、その構造は一般式 Ti_nO_{2n-1} で表される。この化合物は、 n の値によって黒色系（青銅色・紫黒色・青黒色）から灰色までの各種色調を示すものであり、必要に応じて各種色調のものを単独で又は混合して用いることができる。

【0050】また、これらの顔料粒子は、単独の微粒子としてだけでなく、各種表面改質を施した状態でも用いることが可能である。この場合の表面改質の方法としては、顔料粒子に対して通常行われる各種の方法を適用することができ、例えば、前記内部に空隙を有する粒子と同様のカップリング剤による処理またはシリコン樹脂による処理、ポリマーをはじめとする各種化合物の顔料表面へのコーティング、グラフト重合処理等が挙げられる。また、これらの顔料粒子は、メカノケミカル的な処理を施した状態でも用いることが可能であり、顔料粒子どうし、又は、ポリマー粒子・中空ポリマー粒子との間で形成された複合粒子、更に、各種樹脂との間で形成された複合粒子等の形態としても用いることが可能である。また、これらの表面処理の中では、カップリング剤による処理が好ましく、前記内部に空隙を有する粒子と同様のカップリング剤種類、処理方法によって処理を施すことができるが、それらに限定されるものではない。

【0051】またこれらの顔料粒子としては、構成する表示媒体との関係で各種粒径のものをを用いることが可能であるが、泳動性等の観点から粒子径0.01~100 μm のものが好ましく用いられるが、本発明はこれらのサイズに限定されるものではない。

【0052】本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子において用いることのできる分散媒としては、各種タイプのものをを用いることができる。例えば、芳香族系炭化水素としては、ベンゼンや、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ドデシルベンゼン等のアルキルベンゼン誘導体、フェニルキシリルエタン、1,1-ジトリルエタン、1,2-ジトリルエタン、1,2-ビス（3,4-ジメチルフェニルエタン）（BDMF）等のジアリルアルカン誘導体、ジイソプロピルナフタレン等のアルキルナフタレン誘導体、モノイソプロピルビフェニル、イソプロピルビフェニル、イソアミルビフェニル等のアルキルビフェニル誘導体、各種割合

にて水素化されたターフェニル誘導体、ジベンジルトルエン等のトリアリルジメタン誘導体、ベンジルナフタレン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、ジアリルアルキレン誘導体、アリルインダン誘導体、ポリ塩素化ビフェニル誘導体、ナフテン系炭化水素等が挙げられる。

【0053】また、ヘキサン、シクロヘキサン、クロシン、アイソパー、パラフィン系炭化水素等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ジクロロメタン、臭化エチル等のハロゲン化炭化水素類、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリシクロヘキシル等のリン酸エステル類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ジシクロヘキシル等のフタル酸エステル類、オレイン酸ブチル、ジェチレングリコールジベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、酢酸エチル等のカルボン酸エステル類、塩素化パラフィン、N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。更に、本発明においては、これらの分散媒を単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

【0054】また、本発明においては、上記分散媒に対して各種油溶性染料を溶解して着色して用いることが可能である。その場合、用いることのできる染料としては以下のものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0055】スピリットブラック（SB, SSBB, AB）、ニグロシンベース（SA, SAP, SAPL, EE, EEL, EX, EXBP, EB）、オイルイエロー（105, 107, 129, 3G, GGS）、オイルオレンジ（201, PS, PR）、ファーストオレンジ、オイルレッド（5B, RR, OG）、オイルスカーレット、オイルピンク312、オイルバイオレット#730、マクロレックスブルーRR、スミプラストグリーンG、オイルブラウン（GR, 416）、スーダンブラックX60、オイルグリーン（502, BG）、オイルブルー（613, 2N, BOS）、オイルブラック（HB, 860, BS）、バリファーストイエロー（1101, 1105, 3108, 4120）、バリファーストオレンジ（3209, 3210）、バリファーストレッド（1306, 1355, 2303, 3304, 3306, 3320）、バリファーストピンク2310N、バリファーストブラウン（2402, 3405）、バリファーストブルー（3405, 1501, 1603, 1605, 1607, 2606, 2610）、バリファーストバイオレット（1701, 1702）、ヴァリファーストブラック（1802, 1807, 3804, 381

0、3820、3830)等が代表的なものとして挙げられる。

【0056】また、本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子においては、分散媒、内部に空隙を有する粒子、該粒子と色調の異なる顔料粒子以外にも電気泳動粒子の表面電荷量を制御したり、分散性を高める目的で慣用的に用いられる各種の補助成分を添加して用いることができる。これらの補助成分としては界面活性剤、保護コロイド剤等を用いることができる。

【0057】界面活性剤の具体例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】ノニオン系界面活性剤

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンジノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェノール、ポリオキシポリオキシエチレンビスフェノールA、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ノニルフェノールエトキシレート等のポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類。

【0059】ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシアルキレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル類。

【0060】モノオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、ジオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、トリオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、モノオール系ブロックタイプのポリアルキレングリコール、ジオール系ブロックタイプのポリアルキレングリコール、ランダムタイプのポリアルキレングリコール等のグリコール類。

【0061】オクチルフェノールエトキシレート、オレイルアルコールエトキシレート、ラウリルアルコールエトキシレート等の第1級直鎖アルコールエトキシレート及び、第2級直鎖アルコールエトキシレート、多核フェノールエトキシレート等のアルキルアルコールエーテル類。

【0062】ポリオキシエチレンロジンエステル、ポリオキシエチレンラウリルエステル、ポリオキシエチレンオレイルエステル、ポリオキシエチレンステアリルエステル等のポリオキシアルキレンアルキルエステル類。

【0063】ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンセスキラウレート、ソルビタンセスキパルミテート、ソルビタンセスキステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類。

【0064】ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレ

ート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンジラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンジパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類。

【0065】飽和脂肪酸メチルエステル、不飽和脂肪酸メチルエステル、飽和脂肪酸ブチルエステル、不飽和脂肪酸ブチルエステル、飽和脂肪酸ステアリルエステル、不飽和脂肪酸ステアリルエステル、飽和脂肪酸オクチルエステル、不飽和脂肪酸オクチルエステル、ステアリン酸ポリエチレングリコールエステル、オレイン酸ポリエチレングリコールエステル、ロジンポリエチレングリコールエステル等の脂肪酸エステル類。

【0066】ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸等の脂肪酸類及び、これら脂肪酸のアミド化合物類。

【0067】ラウリル酸モノエタノールアミド、椰子脂肪酸ジエタノールアミド等の高級脂肪酸モノエタノールアミド類、高級脂肪酸ジエタノールアミド類、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ヤシジエタノールアミド(1-2型/1-1型)、アルキルアルキロールアミド等のアミド化合物類及び、アルカノールアミド類。 $R-(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH$ 、 $R-NH-C_6H_5-NH_2$ 〔R=オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクタデシル等、またはヤシ・牛脂・大豆等から得られる高級脂肪酸〕で表されるアルカノールアミン類。 $R-NH_2$ 〔R=オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクタデシル等、またはヤシ・牛脂・大豆等から得られる高級脂肪酸〕で表される1級アミン類。 R_1R_2-NH 〔 $R_1 \cdot R_2=R$ =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクタデシル等、またはヤシ・牛脂・大豆等から得られる高級脂肪酸〕で表される2級アミン類。 $R_1R_2R_3N$ 〔 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3$ =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクタデシル等、またはヤシ・牛脂・大豆等から得られる高級脂肪酸〕で表される3級アミン類。各種合成系高級アルコール類及び、各種天然系高級アルコール類。

【0068】アニオン系界面活性剤

特殊脂肪酸石鹸、ロジン石鹸等のカルボン酸塩類。ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコールの硫酸エステルNa塩、ラウリルアルコールの硫酸エステルアミン塩、天然アルコール硫酸エステルNa塩、高級アルコール硫酸エステルNa塩等のアルコール系硫酸エステル塩類及び、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エステルアミン塩、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エステル

Na塩、合成高級アルコールエーテルの硫酸エステルアミン塩、合成高級アルコールエーテルの硫酸エステルNa塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルアミン塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルNa塩、天然アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルアミン塩、天然アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルNa塩、合成アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルアミン塩、合成アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルNa塩、アルキルフェノールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルアミン塩、アルキルフェノールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルアミン塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアミン塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルNa塩等の硫酸エステル塩類。

【0069】各種アルキルアリルスルホン酸アミン塩、各種アルキルアリルスルホン酸Na塩、ナフタレンスルホン酸アミン塩、ナフタレンスルホン酸Na塩、各種アルキルベンゼンスルホン酸アミン塩、各種アルキルベンゼンスルホン酸Na塩、ナフタレンスルホン酸縮合物等のスルホン酸塩類。

【0070】ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレン特殊アリルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレン特殊アリルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレントリデシルフェニルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレントリデシルフェニルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸Na塩等のポリオキシアルキレン系スルホン酸塩類。

【0071】ジアルキルスルホサクシネートアミン塩、ジアルキルスルホサクシネートNa塩、多環フェニルポリエトキシスルホサクシネートアミン塩、多環フェニルポリエトキシスルホサクシネートNa塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエステルアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエステルNa塩等のスルホ琥珀酸エステル塩類。

【0072】アルキルリン酸エステル、アルコキシアルキルリン酸エステル、高級アルコールリン酸エステル、高級アルコールリン酸塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、芳香族リン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル類及び、リン酸塩類等。

【0073】カチオン系界面活性剤

$R-N(CH_3)_3X$ [R=ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等/X=ハロゲン・アミン等] で表されるアルキルトリメチルアミン系4級アンモニウム塩類。テトラメチルアミン系塩、テトラブチルアミン塩等の4級アンモニウム塩類。(R NH_3)(CH₃COO) [R=ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等] で表される酢酸塩類。

【0074】ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩（ハロゲン・アミン塩等）、ステアリルジメチルベンジルアンモニウム塩（ハロゲン・アミン塩等）、ドデシルジメチルベンジルアンモニウム塩（ハロゲン・アミン塩等）等のベンジルアミン系4級アンモニウム塩類。R

(CH₃)N(C₂H₅O) \cdot H(C₂H₅O) \cdot X [R=ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等/X=ハロゲン・アミン等] で表されるポリオキシアルキレン系4級アンモニウム塩類。

【0075】両性系界面活性剤

各種ベタイン型界面活性剤、各種イミダゾリン系界面活性剤、 β -アラニン型界面活性剤、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン塩酸塩等。

【0076】高分子型界面活性剤

高分子型界面活性剤は、分子量（数平均分子量、以下同じ）が数百程度の低分子量のものに対して分子量が大きい重合物を示しており、一般に高分子（ポリマー）と呼ばれている分子量約10000以上の重合体に加えて、分子量10000以下の一般にオリゴマーと呼ばれている低重合体を含めた化合物を示している。

【0077】アニオン系高分子型界面活性剤

スチレン-無水マレイン酸共重合体、オレフィン無水マレイン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸塩縮合物、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリアクリル酸ソーダ、ポリカルボン酸型陰イオン活性剤、ポリアクリルアミド部分加水分解物、アクリルアミド-アクリル酸ソーダ共重合体、アルギン酸ソーダ等。

【0078】カチオン系高分子型界面活性剤

ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾン、アミノアルキル（メタ）アクリレート-アクリルアミド共重合体、ポリアクリルアミドマンニツヒ変成物、キトサン等。

【0079】ノニオン系高分子型界面活性剤

ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンエーテルエステルのコポリマー、ポリアクリルアミド、ポリカルボン酸系化合物、ヒドロキシ脂肪酸のオリゴマー、ヒドロキシ脂肪酸のオリゴマー変成物、ポリヒドロキシ脂肪酸、ポリヒドロキシ脂肪酸変成物、ポリ-1,2-ヒドロキシステアリン酸、N-ポリオキシアルキレンポリアルキレンポリアミン、デンプン等。

【0080】また、保護コロイド剤としては、分散媒に対して溶解又は、分散状態で混ざり合うことの出来る各

種保護コロイド剤を用いることができる。

【0081】本発明においては、前記の分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含む電気泳動表示用表示液及び、該電気泳動表示用表示液をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子、すなわち分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含み、内部に空隙を有する粒子がカップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施されている分散系をマイクロカプセルに内包させて構成したことを特徴とする電気泳動表示用表示粒子が提供される。この場合、分散媒中に分散された内部に空隙を有する粒子と顔料粒子とは色調が異なっていることに加えて、電気泳動を行わせる条件下における泳動性の異なるものどうしの組合せであることが好ましい。つまり、分散媒中に非常に電気泳動しにくい性質の内部に空隙を有する粒子と該粒子に対して非常に電気泳動しやすく色調の異なる顔料粒子が分散され、電界の印可により顔料粒子が泳動することにより、両者の色調の違いに応じた表示を行う事が出来る。ここで内部に空隙を有する粒子は、その空隙に起因して比重が小さくなる傾向にある為に、分散状態において、色調の異なる顔料粒子が上部（表示面側）に移動してくるのを抑制する傾向にあり、定常状態において、内部に空隙を有する粒子の色調を全面に表示することが容易となる。

【0082】ここで言う定常状態とは、分散状態にある電気泳動表示用表示液及び、電気泳動表示用表示粒子において、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子を下部（表示面と反対側）に向けて電気泳動又は、沈降等によって移動させた状態を示している。この様な内部に空隙を有する粒子の色調を全面に表示した状態において、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子を上部（表示面側）に電界の印加により移動させた場合には、その状態の安定性が懸念されるが、この場合の顔料粒子は電気泳動表示装置を構成する電極等や電気泳動表示用表示粒子を構成するマイクロカプセルの内壁等に固着したり、さらには、内部に空隙を有する粒子上に積載された状態を形成すること、更には、比重の小さい内部に空隙を有する粒子の存在等の要因によって、逆方向に電気泳動させる為の電界の印加を行わない限り、表示面側に安定的に維持されていると考えられる。

【0083】上記の機能を有する電気泳動表示液は、少なくとも2種類の粒子が分散されている状態が形成されており、そのうちの1種類の粒子が電気泳動により移動することによって表示を行うものである。この様な系においては、泳動粒子が泳動しやすい環境を整えることが表示特性（コントラスト・応答性等）を向上させることにつながってくる。本発明においては、電気泳動表示用表示液を構成する、内部に空隙を有する粒子に対してカップリング剤による表面処理を施すことによって、泳動

粒子が速やかに移動することを可能にし、その結果として、高コントラストで応答性に優れる電気泳動表示用表示液及び、電気泳動表示用表示粒子を実現した。また、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子についても同様にカップリング剤による表面処理を施すことによってその性能を更に向上させることができる。これらの理由については、現時点において明確になっていないが、電気泳動表示用表示液の構成素材の中で、特に、内部に空隙を有する粒子に対してカップリング剤による表面処理を施すことによって、分散粒子間に働く弱い引力を低減することになり、その結果として分散系の粘度が低くなることが考えられる。また、同時に2種類の粒子間の分散状態にも何らかの影響を与え、電気泳動による粒子の移動がスムーズに行われる様な効果もあると考えられる。

【0084】本発明の電気泳動表示用表示液をマイクロカプセル内に内包させた電気泳動表示用表示粒子に用いられるマイクロカプセルは、*in-situ*法、界面重合法、コアセルベーション法等により調製することが可能であり、その際マイクロカプセルの壁材としてはポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタン、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホンアミド、ポリカーボネート、ポリスルフィネート、エポキシリ、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ゼラチン等が挙げられる。更に、本発明の電気泳動表示用表示粒子に用いられるマイクロカプセルの大きさは、0.5~500 μ m程度であり、好ましくは1.0~100 μ m程度の大きさが好ましい。

【0085】本発明における電気泳動表示用表示液を形成する分散媒、カップリング剤またはシリコン樹脂による表面処理を施された内部に空隙を有する粒子、顔料粒子をはじめとする各成分については任意の割合で用いることが可能である。その中で、分散媒、内部に空隙を有する粒子、顔料粒子については、分散媒10mlに対する添加量として内部に空隙を有する粒子0.01~8.0g、顔料粒子0.01~8.0gが好ましく用いられるが、この範囲に限定するものではない。

【0086】本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子を用いた電気泳動表示装置としては、例えば次のような形態のものが挙げられるが、本発明の電気泳動表示装置はこれらに限定されるものではない。

【0087】(1) 基板の片面に電極を設けた一対の表示用基材を、スペーサーを介して電極面を対向配置させて空間を形成し、その空間に本発明の電気泳動表示用表示液を充填し、さらに、少なくとも一方の表示用基材を透明基板の片面に透明電極を設けたものとした電気泳動表示装置(図1)。

【0088】(2) 基板の片面に電極を設けた表示用基材にスペーサーを介して絶縁フィルムを対向させて空間

を形成し、その空間に本発明の電気泳動表示用表示液を充填し、さらに、表示用基材と絶縁フィルムの少なくとも一方を透明とした電気泳動表示装置（図2）。

【0089】（3）基板の片面に電極を設けた一对の表示用基材を、スペーサーを介して電極面を対向配置させて空間を形成し、その空間に本発明の電気泳動表示用表示粒子を充填し、さらに、少なくとも一方の表示用基材を透明基板の片面に透明電極を設けたものとした電気泳動表示装置（図3）。

【0090】（4）基板の片面に電極を設けた表示用基材にスペーサーを介して絶縁フィルムを対向させて空間を形成し、その空間に本発明の電気泳動表示用表示粒子を充填し、さらに、表示用基材と絶縁フィルムの少なくとも一方を透明とした電気泳動表示装置（図4）。

【0091】（5）透明又は不透明な基板の片面に透明又は不透明な電極を施した表示用基材に本発明の電気泳動表示用表示粒子がバインダーとともに塗布されている電気泳動表示装置（図5）。

【0092】なお、図面中、縦縞部はスペーサ、網かけ部は表示液内包マイクロカプセル（O）充填層を示す。

【0093】また、本発明の電気泳動表示装置は、上記（5）の構成において、電気泳動表示用表示粒子がバインダーとともに塗布された層の上に、オーバーコート層が設けられている電気泳動表示装置、上記オーバーコート層上の少なくとも一部分及び／又は表示用基材の少なくとも一部分に、印刷層が設けられている電気泳動表示装置、上記印刷層上に印刷保護層が設けられている電気泳動表示装置、上記のいずれかの構成において、電界の印加・制御により画像の形成と消去が可能な表示部以外に、情報記録部が設けられている電気泳動表示装置、上記情報記録部が、磁気的作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部である電気泳動表示装置、上記情報記録部が、集積回路メモリー又は光メモリーである電気泳動表示装置、上記情報記録部が、光的作用により情報記録の読み出しが可能な記録部である電気泳動表示装置、上記情報記録部が、表示媒体の表裏を示す情報及び／又は表示媒体の位置を示す情報を表示するものである電気泳動表示装置とすることもできる。

【0094】

【発明の実施の形態】次に実施例により本発明を詳しく説明する。

<方法1：電気泳動表示用表示液の調製>分散媒（フェニルキシリルエタン：日本石油化学製 ハイゾールSA S-296）100mlに界面活性剤（ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー）10gを溶解させ、カップリング剤による処理を施された内部に空隙を有する粒子（粒子-I）10gを加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行い、粒子-Iの分散液を得た。この分散液に、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子（粒子-II）2gを添加して再びボールミル分散を行

い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0095】<方法2：電気泳動表示用表示液を用いた電気泳動表示装置（A）の作製>基板の片面に電極を設けた表示用基材として、片面に透明導電膜（ITO膜）を形成したガラス基板（厚さ3mm）を用い、このガラス基板を一对、スペーサーを介して対向配置させ、約140μm厚の空間を有するセルを作製した。その空間に上記方法1にて調製した電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止することにより電気泳動表示装置（A）を作製した。

【0096】<方法3：電気泳動表示用表示粒子の調製>ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、50℃に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。この中に上記方法1にて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらにpHを4まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン／アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約50μmとなるように乳化条件を調整した。

【0097】<方法4：電気泳動表示用表示粒子を用いた電気泳動表示装置（B）の作製>10%ポリビニルアルコール水溶液80gに上記方法3にて調製した電気泳動表示粒子（マイクロカプセル）20gを加えて分散液を調製した。この分散液（塗布液）をギャップ250μmのアプリーケーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置（B）を作製した。

【0098】<方法5：反射率及びコントラストの測定>上記方法2、4にて作製した電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加することで、カップリング剤による処理を施された内部に空隙を有する粒子（粒子-I）による表示色（地肌部）と内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子（粒子-II）による表示色（表示部に相当）を交互に得ることができた。

【0099】各々の表示色について大塚電子製 Phototal MCPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。また、両表示色の反射率の比をコントラストとした。

【0100】<方法6：応答性の評価>上記方法5の手順による表示色の切り替え（反転）を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。この場合、印加電圧の値が小さいほど応答性に優れ

ると判断される。

【0101】実施例A（電気泳動表示装置Aによる評価）

実施例1A

方法1において、粒子-Iとして中空多孔質シリカ球形粒子B-6C（鈴木油脂工業製）の表面樹脂被覆品をチタネート系カップリング剤（イソプロピルトリスチアロイルチタネート/味の素ファインテクノ製プレナクトKR-TTS）で処理した粒子を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタンのチタネート系カップリング剤処理品（赤穂化成製TilackDチタン表面処理品/一次粒子径0.03 μ m）を用いて、電気泳動表示用表示液を調製した。次に、この電気泳動表示用表示液を用いて方法2に従い、電気泳動表示装置Aを作製し、方法5、6の手順で評価を実施した。

【0102】実施例2A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A/一次粒子径0.3 μ m、スプレードライ品）をチタネート系カップリング剤（イソプロピルトリスチアロイルチタネート/味の素ファインテクノ製プレナクトKR-TTS）で処理した粒子を用い、粒子-IIとして四三酸化鉄（マグネタイト/和光純薬工業製）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして、電気泳動表示用表示液、電気泳動表示装置Aの作製及び、評価を実施した。

【0103】実施例3A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A/一次粒子径0.3 μ m、スプレードライ品）をチタネート系カップリング剤（イソプロピルトリスチアロイルチタネート/味の素ファインテクノ製プレナクトKR-TTS）で処理した粒子を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタン無処理品（赤穂化成製TilackD/一次粒子径0.03 μ m）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして、電気泳動表示用表示液、電気泳動表示装置Aの作製及び、評価を実施した。

【0104】実施例4A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A/一次粒子径0.3 μ m、スプレードライ品）をチタネート系カップリング剤（イソプロピルトリスチアロイルチタネート/味の素ファインテクノ製プレナクトKR-TTS）で処理した粒子を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタンシリコン表面処理品（赤穂化成製TilackDシリコン表面処理品/一次粒子径0.03 μ m）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして、電気泳動表示用表示液、電気泳動表示装置Aの作製及び、評価を実施した。

【0105】実施例5A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子

（JSR製中空粒子SX866A/一次粒子径0.3 μ

m、スプレードライ品）をチタネート系カップリング剤（イソプロピルトリスチアロイルチタネート/味の素ファインテクノ製プレナクトKR-TTS）で処理した粒子を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタンチタネート系カップリング剤処理品（赤穂化成製TilackDチタン表面処理品/一次粒子径0.03 μ m）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして、電気泳動表示用表示液、電気泳動表示装置Aの作製及び、評価を実施した。

【0106】実施例6A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A/一次粒子径0.3 μ m、スプレードライ品）をシラン系カップリング剤（ γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン/信越化学工業製KBM503）で処理した粒子を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタンチタネート系カップリング剤処理品（赤穂化成製TilackDチタン表面処理品/一次粒子径0.03 μ m）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして、電気泳動表示用表示液、電気泳動表示装置Aの作製及び、評価を実施した。

【0107】実施例B（電気泳動表示装置Bによる評価）

実施例1B～6B

前記実施例1A～6Aにおいて調製された各電気泳動表示用表示液をそれぞれ用いて、方法3に従って、各電気泳動表示用表示粒子を調製した。更に、この電気泳動表示用表示粒子それぞれを用い、方法4に従って、電気泳動表示装置1B～6Bを作製し、方法5、6の手順で評価を実施した。

【0108】実施例7

実施例5Bで作製した電気泳動表示装置（B）の表示層上に、10%のポリビニルアルコール水溶液をワイヤーバーにより塗工、乾燥して、約10 μ m厚の保護層を有する電気泳動表示装置を作製した。

【0109】実施例8

実施例5Bで作製した電気泳動表示装置の表示層上に、15%の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン（重量比9/1）溶液をワイヤーバーにより塗布、乾燥して保護層を形成した後、白色インキを保護層全面にスクリーン印刷して、印刷層を形成した。次いで、オーバープリンティングインキを印刷層の全面にスクリーン印刷して、保護層、印刷層及び印刷保護層を有する電気泳動表示装置を作製した。

【0110】実施例9

実施例5Bで作製した電気泳動表示装置の一方の表面に、10重量部の γ -Fe₂O₃、10重量部の塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、1.3重量部のポリイソシアネート、40重量部のメチルエチルケトン及び40重量部のトルエンからなる溶液をワイヤ

一バーにより塗布、乾燥して、 $10\mu\text{m}$ 厚の磁気記録層を形成した。この磁気記録層上に70重量%のアクリル系紫外線硬化性樹脂のトルエン溶液をワイヤーバーにより塗布、乾燥して、 $10\mu\text{m}$ 厚の保護層を形成した。この保護層の一部分に集積回路メモリー機能内蔵したフィルムを接着剤層を介して接合して、書き換え可能な情報記録部を有する電気泳動表示装置を作製した。

【0111】比較例A（電気泳動表示装置Aによる評価）

比較例1A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、スプレードライ品）を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタン無処理品（赤穂化成製TilackD／一次粒子径 $0.03\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして、電気泳動表示用表示液、電気泳動表示装置Aの作製及び、評価を実施した。

【0112】比較例2A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、スプレードライ品）を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタンチタネート系カップリング剤処理品（赤穂化成製TilackDチタン表面処理品／一次粒子径 $0.03\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして、電気泳動表示用表示液、電気泳動表示装置Aの作製及び、評価を実施した。

*

表-1

	コントラスト	応答性		コントラスト	応答性
実施例1A	4.2	100V	実施例1B	3.1	250V
実施例2A	5.0	200V	実施例2B	3.4	300V
実施例3A	7.0	100V	実施例3B	6.0	250V
実施例4A	8.2	100V	実施例4B	7.1	250V
実施例5A	10.9	50V	実施例5B	8.6	200V
実施例6A	8.7	100V	実施例6B	7.4	250V
比較例1A	7.2	400V	比較例1B	6.2	600V
比較例2A	12.2	300V	比較例2B	8.6	500V
比較例3A	2.0	50V	比較例3B	1.2	—

【0117】実施例C

<シリコン樹脂で表面被覆した内部に空隙を有する粒子の調製>

粒子aの調製

架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、スプレードライ品）20gをMEK80gに分散し、これにシリコングラフトアクリル樹脂（信越化学製X-22-8095X）のMEK溶液を20g混合してよく攪拌した後、減圧条件下 50°C で溶媒を留去して固形物を得た。この固形物をジェットミルで粉碎して粒子aを得た。

【0118】粒子bの調製

架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866B／一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、水分散液）1

*【0113】比較例3A

分散媒（ドデシルベンゼン：東京化成製Soft Type）100mlに界面活性剤（オレイン酸）5g、マクロレックスブルーRR（バイエル社製青染料）0.65gを溶解させた溶液に、酸化チタン（石原産業製CR-50-2）15gを加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行い電気泳動表示用表示液を調製した。次に、この電気泳動表示用表示液を用いて方法2に従い、電気泳動表示装置Aを作製し、方法5、6の手順で評価を実施した。

【0114】比較例B（電気泳動表示装置Bによる評価）

比較例1B～3B

前記比較例1A～3Aにおいて調製された各電気泳動表示用表示液を用いて、方法3に従って、各電気泳動表示用表示粒子を調製した。更に、この電気泳動表示用表示粒子を用い、方法4に従って、電気泳動表示装置1B～3Bを作製し、方法5、6の手順で評価を実施した。

【0115】上記の評価結果について表-1に示す。表1の結果において、比較例3A、3Bにおけるコントラストは、顔料（酸化チタン）による表示と染料による表示から求めている。尚、応答性における“—”は、コントラストが2以上にならないことを示している。

【0116】

【表1】

00gとシリコングラフトアクリル樹脂（信越化学製X-22-8084EM／水分散液）20gを混合してよく攪拌した後、減圧条件下 80°C で溶媒を留去して固形物を得た。この固形物をジェットミルで粉碎して粒子bを得た。

【0119】粒子cの調製

架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866B／一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、水分散液）100gとシリコン系ブロックコポリマー（日本油脂製モディパーFS770／水分散液）20gを混合してよく攪拌した後、減圧条件下 70°C で溶媒を留去して固形物を得た。この固形物をジェットミルで粉碎して粒子cを得た。

【0120】粒子dの調製

架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、スプレードライ品）20gをTHF80gに分散し、これにシリコン変性ウレタン樹脂（信越化学製X-22-2756）のTHF溶液を20g混合してよく攪拌した後、減圧条件下50℃で溶媒を留去して固形物を得た。この固形物をジェットミルで粉碎して粒子dを得た。

【0121】粒子eの調製

スチレン-アクリル系中空粒子（ローム・アンド・ハース社製中空粒子ローペイク91／一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、水分散液）100gとシリコングラフトアクリル樹脂（信越化学製X-22-8084EM／水分散液）20gを混合してよく攪拌した後、減圧条件下80℃で溶媒を留去して固形物を得た。この固形物をジェットミルで粉碎して粒子eを得た。

【0122】実施例1C

（電気泳動表示用表示液の調製）

分散媒（フェニルキシリルエタン：日本石油化学製ハイゾールSAS-296）100mlに界面活性剤（ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー）10gを溶解させ、前記のシリコン樹脂で表面被覆した内部に空隙を有する粒子a10gを加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行った。次に、この分散液に黒色低次酸化チタン（赤穂化成製チタンブラックTilackD／1次粒子系 $0.03\mu\text{m}$ ）2gを添加して再びボールミル分散を行い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0123】（電気泳動表示装置の作製及び測定）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約 $150\mu\text{m}$ の空間を形成する。その空間に上記電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製Photol MCPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、 45° 照射- 0° 受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧100Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え（反転）を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0124】実施例2C

（電気泳動表示用表示液の調製）分散媒（フェニルキシリルエタン：日本石油化学製ハイゾールSAS-296）100mlに界面活性剤（ヒドロキシ脂肪酸オリゴ

マー）10gを溶解させ、前記のシリコン樹脂で表面被覆した内部に空隙を有する粒子b10gを加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行った。次に、この分散液に黒色低次酸化チタン（赤穂化成製チタンブラックTilackD／1次粒子系 $0.03\mu\text{m}$ ）2gを添加して再びボールミル分散を行い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0125】（電気泳動表示装置の作製及び測定）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約 $150\mu\text{m}$ の空間を形成する。その空間に上記電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製Photol MCPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、 45° 照射- 0° 受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧100Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え（反転）を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0126】実施例3C

（電気泳動表示用表示液の調製）分散媒（フェニルキシリルエタン：日本石油化学製ハイゾールSAS-296）100mlに界面活性剤（ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー）10gを溶解させ、前記のシリコン樹脂で表面被覆した内部に空隙を有する粒子c10gを加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行った。次に、この分散液に黒色低次酸化チタン（赤穂化成製チタンブラックTilackD／1次粒子系 $0.03\mu\text{m}$ ）2gを添加して再びボールミル分散を行い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0127】（電気泳動表示装置の作製及び測定）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約 $150\mu\text{m}$ の空間を形成する。その空間に上記電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製Photol MCPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、 45° 照射- 0° 受光で行い、電気泳動表示装置と

同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧100Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え（反転）を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0128】実施例4C

（電気泳動表示用表示液の調製）分散媒（フェニルキシリルエタン：日本石油化学製 ハイゾールSAS-296）100mlに界面活性剤（ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー）10gを溶解させ、前記のシリコン樹脂で表面被覆した内部に空隙を有する粒子d10gを加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行った。次に、この分散液に黒色低次酸化チタン（赤穂化成製チタンブラック T i l a c k D / 1次粒子系0.03μm）2gを添加して再びボールミル分散を行い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0129】（電気泳動表示装置の作製及び測定）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約150μmの空間を形成する。その空間に上記電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 P h o t a l M C P D - 1 0 0 0を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧100Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え（反転）を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0130】実施例5C

（電気泳動表示用表示液の調製）分散媒（フェニルキシリルエタン：日本石油化学製 ハイゾールSAS-296）100mlに界面活性剤（ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー）10gを溶解させ、前記のシリコン樹脂で表面被覆した内部に空隙を有する粒子e10gを加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行った。次に、この分散液に黒色低次酸化チタン（赤穂化成製チタンブラック T i l a c k D / 1次粒子系0.03μm）2gを添加して再びボールミル分散を行い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0131】（電気泳動表示装置の作製及び測定）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約150μmの空間を形成する。その空間に上記電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 P h o t a l M C P D - 1 0 0 0を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧100Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え（反転）を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0132】実施例6C

（電気泳動表示用表示粒子の調製）ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、50℃に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。この中に実施例1Cにて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらにpHを4まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約50μmとなるように乳化条件を調整した。

【0133】（電気泳動表示装置の作製及び測定）10%ポリビニルアルコール水溶液80gに前記の電気泳動表示用表示粒子（マイクロカプセル）20gを加えて分散液を調製した。この分散液（塗布液）をギャップ250μmのアプリーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置を作製した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 P h o t a l M C P D - 1 0 0 0を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧200Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え

(反転)を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比(コントラスト)が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0134】実施例7C

(電気泳動表示用表示粒子の調製)ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、50℃に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。この中に実施例2Cにて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらにpHを4まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約50μmとなるように乳化条件を調整した。

【0135】(電気泳動表示装置の作製及び測定)10%ポリビニルアルコール水溶液80gに前記の電気泳動用表示粒子(マイクロカプセル)20gを加えて分散液を調製した。この分散液(塗布液)をギャップ250μmのアプリーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置を作製した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 PhotalM CPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧200Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え

(反転)を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比(コントラスト)が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0136】実施例8C

(電気泳動表示用表示粒子の調製)ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、50℃に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。この中に実施例3Cにて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらにpHを4まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約50μmとなるように乳化条件を調整した。

【0137】(電気泳動表示装置の作製及び測定)10%ポリビニルアルコール水溶液80gに前記の電気泳動

用表示粒子(マイクロカプセル)20gを加えて分散液を調製した。この分散液(塗布液)をギャップ250μmのアプリーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置を作製した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 PhotalM CPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧200Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え

(反転)を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比(コントラスト)が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0138】実施例9C

(電気泳動表示用表示粒子の調製)ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、50℃に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。この中に実施例4Cにて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらにpHを4まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約50μmとなるように乳化条件を調整した。

【0139】(電気泳動表示装置の作製及び測定)10%ポリビニルアルコール水溶液80gに前記の電気泳動用表示粒子(マイクロカプセル)20gを加えて分散液を調製した。この分散液(塗布液)をギャップ250μmのアプリーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置を作製した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 PhotalM CPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧200Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え

(反転)を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射

率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0140】実施例10C

（電気泳動表示用表示粒子の調製）ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、50℃に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。この中に実施例5Cにて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらにpHを4まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン／アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約50μmとなるように乳化条件を調整した。

【0141】（電気泳動表示装置の作製及び測定）10%ポリビニルアルコール水溶液80gに前記の電気泳動表示粒子（マイクロカプセル）20gを加えて分散液を調製した。この分散液（塗布液）をギャップ250μmのアプリーケーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置を作製した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 Photal MCPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧200Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え

（反転）を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比（コントラスト）が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0142】実施例11C

（電気泳動表示装置）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものと絶縁基板としてポリアクリレート樹脂（ユニチカ社のエンブレート）をスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約150μmの空間を形成する。その空間に実施例2Cで調製した電気泳動表示用表示液を注入後、ガラス板とポリアクリレート樹脂板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示セルの絶縁基板の上にITO膜付きのガラス板乗せて2つのITO膜付きガラスを直流電源に接続し電圧を印加したところ黒と白の良好な表示が得られた。各々の表示色を45度照射-垂直受光で反射率を測定し両表示色の反射率の比からコントラストを求めた結果コントラストは2.2であった。

【0143】実施例12C

（電気泳動表示装置）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものと絶縁基板としてポリアクリレート樹脂（ユニチカ社のエンブレート）をスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約150μmの空間を形成する。その空間に実施例7Cで調製した電気泳動表示用表示粒子を注入し、ガラス板とポリアクリレート樹脂板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示セルの絶縁基板の上にITO膜付きのガラス板乗せて2つのITO膜付きガラスを直流電源に接続し電圧を印加したところ黒と白の良好な表示が得られた。各々の表示色を45度照射-垂直受光で反射率を測定し両表示色の反射率の比からコントラストを求めた結果コントラストは1.8であった。

【0144】実施例13C

（電気泳動表示装置）透明基板として厚さ3mmのガラス板を用い、その片面に透明導電膜（ITO膜）を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約150μmの空間を形成する。その空間に実施例7Cで調製した電気泳動表示用表示粒子を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示セルを直流電源に接続し電圧を印加したところ黒と白の良好な表示が得られた。各々の表示色を45度照射-垂直受光で反射率を測定し両表示色の反射率の比からコントラストを求めた結果コントラストは2.0であった。

【0145】実施例14C

（電気泳動表示装置）実施例7Cで作製した電気泳動表示装置の表示層上に、10wt%のポリビニルアルコール水溶液をワイヤーバーにより塗工、乾燥して、約10μm厚の保護層を有する電気泳動表示装置を作製した。

【0146】実施例15C

（電気泳動表示装置）実施例7Cで作製した電気泳動表示装置の表示層上に、15wt%の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン（重量比9/1）溶液をワイヤーバーにより塗布、乾燥して保護層を形成した後、白色インキを保護層全面にスクリーン印刷して、印刷層を形成した。次いで、オーバープリンティングインキを印刷層の全面にスクリーン印刷して、保護層、印刷層及び印刷保護層を有する電気泳動表示装置を作製した。

【0147】実施例16C

（電気泳動表示装置）実施例7Cで作製した電気泳動表示装置の一方の表面に、10wt部のγ-Fe₂O₃、10wt部の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、1.3wt部のポリイソシアネート、40wt部のメチルエチルケトン及び40wt部のトルエンからなる溶液をワイヤーバーにより塗布、乾燥して、10

μm 厚の磁気記録層を形成した。この磁気記録層上に 70 wt % のアクリル系紫外線硬化性樹脂のトルエン溶液をワイヤーバーにより塗布、乾燥して、 $10\mu\text{m}$ 厚の保護層を形成した。この保護層の一部に集積回路メモリー機能内蔵したフィルムを接着剤層を介して接合して、書き換え可能な情報記録部を有する電気泳動表示装置を作製した。

【0148】比較例 1C

(電気泳動表示用表示液の調製) 分散媒 (フェニルキシリルエタン: 日本石油化学製 ハイゾール SAS-296) 100ml に界面活性剤 (ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー) 10g を溶解させ、架橋型スチレン-アクリル系中空粒子 (JSR 製中空粒子 SX866A/一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、スプレードライ品) 10g を加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行った。次に、この分散液に黒色低次酸化チタン (赤穂化成製チタンブラック Tilaack D/1 次粒子系 $0.03\mu\text{m}$) 2g を添加して再びボールミル分散を行い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0149】(電気泳動表示装置の作製及び測定) 透明基板として厚さ 3mm のガラス板を用い、その片面に透明導電膜 (ITO 膜) を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約 $150\mu\text{m}$ の空間を形成する。その空間に上記電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 Photall MCPD-1000 を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、 45° 照射- 0° 受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を 100% とした場合の値である。コントラストは印加電圧 100V で電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え (反転) を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比 (コントラスト) が、2 以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0150】比較例 2C

(電気泳動表示用表示粒子の調製) ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、 50°C に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 9 に調整した。この中に比較例 1 にて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらに pH を 4 まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約 $50\mu\text{m}$ となるように乳化条件を調整し

た。

【0151】(電気泳動表示装置の作製及び測定) 10% ポリビニルアルコール水溶液 80g に前記の電気泳動用表示粒子 (マイクロカプセル) 20g を加えて分散液を調製した。この分散液 (塗布液) をギャップ $250\mu\text{m}$ のアプリケーターを用いて ITO 膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO 膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置を作製した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 Photall MCPD-1000 を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、 45° 照射- 0° 受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を 100% とした場合の値である。コントラストは印加電圧 200V で電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え

(反転) を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比 (コントラスト) が、2 以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0152】比較例 3C

(電気泳動表示用表示液の調製) マクロレックスブルー RR (バイエル社製) 1g を、テトラクロロエチレン 100g に溶解し、酸化チタンとして CR50 (石原産業製) 10g 、オレイン酸 5g を混合して電気泳動表示用表示液を調製した。

【0153】(電気泳動表示装置) 透明基板として厚さ 3mm のガラス板を用い、その片面に透明導電膜 (ITO 膜) を形成させものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約 $150\mu\text{m}$ の空間を形成する。その空間に上記電気泳動表示用表示液を注射器を用いて注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製 Photall MCPD-1000 を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、 45° 照射- 0° 受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を 100% とした場合の値である。コントラストは印加電圧 100V で電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え (反転) を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比 (コントラスト) が、2 以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。

【0154】比較例 4C

(電気泳動用表示粒子の調製) ゼラチン水溶液とアラビ

アゴム水溶液を混合して、50℃に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。この中に比較例3で調製した電気泳動表示用表示分散液を加え、攪拌して乳化する。さらにpHを4まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約50μmとなるように乳化条件を調整した。

【0155】(電気泳動表示装置) 10%ポリビニルアルコール水溶液80gに前記の電気泳動用表示粒子(マイクロカプセル)20gを加えて分散液を調製した。この分散液(塗布液)をギャップ250μmのアプリケーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した。この一部を切り取り、ITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで貼り合わせて電気泳動表示装置を作製した。この電気泳動表示装置を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加して、表示色の切り替えを確認し、各々の表示色について大塚電子製PhotolMCPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示装置と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。コントラストは印加電圧200Vで電界方向を切り替えた際の両表示色の反射率の比で評価した。また、応答性は前記反射率及びコントラストの測定の手順による表示色の切り替え(反転)を印加電圧を変化させて行い、両表示色の反射率の比(コントラスト)が、2以上になるのに要する印加電圧の値によって評価した。上記の評価結果について表-2に示す。

【0156】

【表2】

表-2

	コントラスト	応答性
実施例1	2.5	100V
実施例2	2.2	100V
実施例3	3.4	100V
実施例4	3.1	100V
実施例5	3.0	100V
実施例6	2.1	300V
実施例7	2.0	300V
実施例8	2.8	300V
実施例9	2.5	300V
実施例10	2.2	300V
比較例1	1.1	500V
比較例2	1.0	800V
比較例3	1.2	50V
比較例4	1.1	-

【0157】なお、応答性における“ー”はコントラストが2以上にならないことを示している。

【0158】

【発明の効果】本発明によれば、前記構成を採用したことにより、表示色及び非表示色の反射率比であるコントラストが高く、しかも駆動(表示)する際に必要な印加電圧が低く応答性にも優れる電気泳動表示用表示液及び、電気泳動表示用表示粒子並びに、それらを利用した表示装置が提供される。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表示液が使用可能な電気泳動表示装置の模式図である。

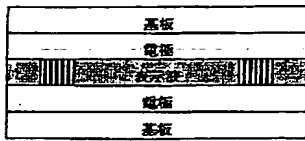
【図2】本発明の表示液が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図である。

【図3】本発明の表示粒子が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図である。

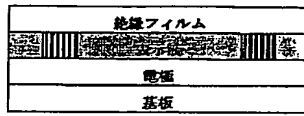
【図4】本発明の表示粒子が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図である。

20 【図5】本発明の表示粒子が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図である。

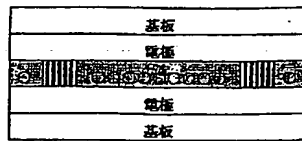
【図 1】



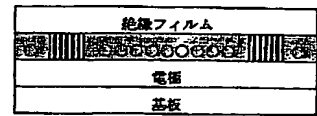
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

